Über Verbindungen des vierwertigen Zinns mit fünfwertigem Vanadin, Phosphor und Arsen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

vorgelegt am 7. Mai 1906

der Hohen philosophischen Fakultät II. Sektion

der

K. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

von

Otto Rosenthal

aus Nürnberg.

WÜRZBURG.

C. J. BECKERs UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

1906.

Meinen teuren Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für angewandte Chemie der K. Universität München ausgeführt.

Bei ihrem Abschlusse sei es mir gestattet, meines sehr verehrten Lehrers, des leider zu früh verstorbenen Herrn Obermedizinalrat, Hofrat

Professor Dr. Albert Hilger

dankbarst zu gedenken; unter seiner Leitung wurde diese Arbeit begonnen, deren Beendigung er nicht erleben sollte. Herrn Privatdozenten Dr. Wilhelm Prandtl bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die bewährten Ratschläge, mit denen er sie in liebenswürdigster Weise unterstützte, zu grösstem Danke verpflichtet. Gleichzeitig gestatte ich mir, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Theodor Paul, der inzwischen die Leitung des Instituts für angewandte Chemie übernommen hatte, für das Wohlwollen und das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hatte, bestens zu danken.

Über Verbindungen des vierwertigen Zinns mit fünfwertigem Vanadin, Phosphor und Arsen.

Einleitung.

Die im Folgenden enthaltene Untersuchung über Verbindungen des vierwertigen Zinns mit fünfwertigem Vanadin, Phosphor und Arsen wurde in derselben Absicht ausgeführt wie die gleichzeitige Untersuchung von *W. Prandtl*[1]) und *F. Lustig* über Verbindungen von seleniger Säure mit Vanadinsäure. Beide Arbeiten bilden nämlich einen Teil einer grösseren Untersuchung, die *W. Prandtl*[2]) unternommen hat, um die Verbindungen vierwertiger Elemente mit fünfwertigen, zunächst speziell mit fünfwertigem Vanadin und dessen Homologen, Phosphor und Arsen, zu studieren.

Vanadin-Zinn-Verbindungen wurden bisher noch nicht dargestellt. *Berzelius*[3]), dem wir die erste umfassende Untersuchung über das Vanadin verdanken, eine Untersuchung, die das Fundament aller späteren

[1]) *W. Prandtl* u. *F. Lustig* Ber. 38. [1905] 1307—1310.
[2]) *W. Prandtl* Ber. 38. [1905] 1305—1306.
[3]) *Berzelius* Ann. Phys. (Pogg.) 22. [1831] 60.

Arbeiten über dieses Element bildet, sagt bezüglich der Zinn-Vanadin-Verbindungen Folgendes: „Die Salze von keinem Oxyde des Zinnes werden von vanadinsauren Salzen gefällt, aber neutrales Zinnchlorür gemengt mit vanadinsaurem Ammoniak wird erst gelb und, wenn die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden hat, wird sie farblos. Mit Zinnoxydsalz bleibt sie gelb". *Berzelius* hat also keine Verbindung des Vanadins mit vierwertigem Zinn isoliert.

Dagegen sind bereits mehrere Verbindungen dieses letzteren Elementes mit Phosphorsäure und Arsensäure dargestellt werden.

Haeffely[1]) hat durch Ansäuern einer Lösung, die Natriumstannat und überschüssiges Natriumarseniat enthielt, mit Salpetersäure, einen weissen gallertartigen Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung:

$$As_2O_5 . 2\,SnO_2 . 10\,H_2O$$

hatte. Bei Anwendung von Phosphorsäure im Überschuss erhielt er die analoge Verbindung:

$$P_2O_5 . 2\,SnO_2 . 10\,H_2O.$$

Das Zinnarseniat $As_2O_5 \cdot 2\,SnO_2 \cdot 10\,H_2O$ löste er dann in Natronlauge und erhielt aus dieser Lösung zuerst seidenglänzende, weisse Nadeln, die alles Arsen enthielten und denen er die Zusammensetzung:

$$2\,As_2O_5 . SnO_2 . 6\,Na_2O . 50\,H_2O$$

zuschreibt. Aus dem arsenfreien Filtrate kristallisierte reines Natriumstannat aus.

---

[1]) *Haeffely*, Phil. Mag. [4] 10. [1855] 290—293.

Die Kristalle, welche *Wunder*[1]) aus einer Schmelze von Phosphorsalz und Zinndioxyd erhielt und die er anfänglich für kristallisierte Zinnsäure hielt, sind, wie *A. Knop*[2]) nachwies, Stanniphosphate, angeblich von der Zusammensetzung:

$$P_2O_5 . SnO_2$$
$$P_2O_5 . 2\,SnO_2 \text{ oder}$$
$$P_2O_5 . 3\,SnO_2,$$

je nach den verschiedenen Quantitäten der angewandten Substanzen.

Wunder[3]) zeigte dann, dass die Verbindungen auch Natrium enthalten und die Zusammensetzung

$$3\,P_2O_5 . 4\,SnO_2 . Na_2O$$
und $$P_2O_5 . SnO_2 . Na_2O$$

haben. Die alkalifreie Verbindung $P_2O_5 \cdot SnO_2$ wurde später von *Hautefeuille* und *Margottel*[4]) dargestellt.

Ouvrard[5]) erhielt aus einer Schmelze von Zinnsäure in Kaliummetaphosphat die Verbindung

$$3\,P_2O_5 . 4\,SnO_2 . K_2O,$$

die der von *Wunder* dargestellten Natriumverbindung (siehe oben) analog ist, und aus Schmelzen von Kaliumpyro- und -orthophosphat das Salz

$$P_2O_5 . 2\,SnO_2 . K_2O.$$

---

[1]) *Wunder,* Journ. f. prakt. Chem. [2] 2. [1870] 206.

[2]) *A. Knop,* Ann. d. Chem. u. Pharm. 159. [1871] 36.

[3]) *Wunder,* Journ. f. prakt. Chem. [2] 4. [1871] 339.

[4]) *Hautefeuille* und *Margottel,* Compt. rend. 102. [1886] 1017. I. B. 1886. 446.

[5]) *Ouvrard,* Compt. rend. 111. [1890] 177—179.

Er konnte übrigens auch die Beobachtung *Wunders* bezüglich obiger Natriumphosphorstannate bestätigen und erhielt überdies noch das Salz

$$4\,P_2O_5 . 3\,SnO_2 . 6\,Na_2O.$$

Der Verbindung $P_2O_5 . SnO_2$ von *Ouvrard* analog ist $SnCl_4 . PCl_5$ zusammengestellt, welches *Casselmann*[1]) dargestellt hat.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die Bildung von Stanniphosphaten in der analytischen Chemie Verwendung findet zur Trennung der Phosphorsäure von Schwermetallen und Erdalkalien.

Reynoso, (Journ. f. prakt. Chem. **54.** [1851] 261).

Untersuchungen über diese Trennungsmethode wurden noch ausgeführt von *Reissig*[2]), *Girard*[3]), *Antony* und *Mondolfo*[4]). Letztere beobachteten, dass aus dem Niederschlage, welcher in Gegenwart von Phosphorsäure und Salpetersäure entsteht, konzentrierte Salzsäure eine Verbindung löst, welche das Verhältnis $PO_4 : 7\,Sn$ zeigt und die von ihnen als Phosphorzinnsäure angesprochen wird.

Nach diesem kurzen Überblick über die bisher bekannten Verbindungen zwischen vierwertigem Zinn und fünfwertigen Vanadin, Phosphor und Arsen will ich die Ergebnisse meiner Untersuchung über diese Verbindungen darstellen.

---

[1]) *Casselmann,* Ann. f. Chem. u. Pharm. 83. [1852] 257.
[2]) *Reissig,* Ann. f. Chem. u. Pharm. 98. [1856] 339.
[3]) *Girard,* Compt. rend. 54. [1862] 468.
[4]) *Antony* u. *Mondolfo,* C. B. [1898] II. 941—942.

I.

Das Verhalten von Stannichlorid zu Vanadaten in saurer und neutraler Lösung.

Setzt man zu einer Lösung von Natriummetavanadat eine Lösung von Zinntetrachlorid [1]), so entsteht ein orangegelber flockiger Niederschlag, der sich augenblicklich wieder auflöst, während die Flüssigkeit sich intensiv rotgelb färbt. Die Löslichkeit des Niederschlages und die Gelbfärbung der Lösung ist dadurch hervorgerufen, dass die Flüssigkeit durch den Zusatz des Zinnsalzes sauer geworden ist. Neutralisiert man die Flüssigkeit — die natürlich einen Überschuss an Vanadat enthalten muss, damit bei der Neutralisation nicht Stannihydroxyd ausfällt — mit Natronlauge, so erhält man einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt. Die überstehende gelbe Flüssigkeit enthält dann nur noch überschüssiges Vanadin. Der Niederschlag enthält Zinn, Vanadin, Natrium und Wasser.

Versucht man ihn nach dem Filtrieren auszuwaschen, so wird er schleimig und läuft trüb durchs Filter. Das Waschwasser enthält stets, selbst wenn es schon völlig chlorfrei geworden ist und selbst nach tagelang fortgesetztem Waschen noch Vanadin. Es wird der Niederschlag also durch Wasser offenbar zersetzt. Erschwert schon dieser Umstand die Unter-

---

[1]) Verwendet wurde stets das käufliche Salz $SnCl_4.5H_2O$ (Kahlbaum).

suchung des Niederschlags, so ergab sich noch überdies, dass die Zusammensetzung desselben auch in hohem Grade von der Vanadinkonzentration und von der Reaktion der Lösung abhängig ist.

Zur Darstellung des Niederschlages wurde folgendermassen verfahren: Entweder wurde eine Lösung von Natriumvanadat (dargestellt durch Kochen von Vanadinsäure oder Ammonmetavanadat mit Natronlauge) mit Zinntetrachloridlösung versetzt und die Mischung beider Lösungen mit Natronlauge genau neutralisiert oder es wurde eine alkalische Lösung, die Natriumstannat und Natriumvanadat enthielt, bezw. eine Lösung der im Folgenden beschriebenen weissen Natriumvanadinstannate mit Salzsäure genau neutralisiert. Der entstehende flockige, gelbe Niederschlag wurde absetzen gelassen, die grösste Menge der Mutterlauge abgegossen und durch Wasser ersetzt. Nach abermaligem Absetzen des Niederschlags wurde die Flüssigkeit abgegossen und ersterer auf eine Nutsche gebracht, mit Hilfe der Pumpe von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, auf Tonteller gestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die getrockneten Niederschläge bilden amorphe, gelbe oder orangegelbe Massen von glänzendem, glasigem Bruch, ihr Pulver ist hellgelb.

1. Versuch. 10 g Ammonmetavanadat wurden mit Natronlauge gekocht, bis alles Ammoniak vertrieben war, die Lösung verdünnt und mit soviel Zinnchloridlösung versetzt, dass nach dem Neutralisieren der Mischung mit Natronlauge noch viel überschüssiges Vanadin in Lösung blieb. (Die Lösung enthielt ausserdem nur noch Spuren

von Zinn). Nach wiederholtem Dekantieren wurde der Niederschlag ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr gab. Der vakuumtrockene Niederschlag hatte dann die Zusammensetzung:

$$V_2O_5 \cdot 4\,SnO_2 \cdot Na_2O \cdot 6\,H_2O.$$

Angew. Substanz 0,6687 g

Gef. SnO_2 = 0,4239 g V_2O_5 = 0,1290 g Na_2SO_4 = 0,0872 g Wasserbest.

Angew. Subst. 0,2417 g Glühverl. = 0,0283 g.

		Ber.	Gef.
V_2O_5	= 182,4	19,11 %	19,29 %
4 SnO_2	= 602,0	63,06 %	63,39 %
Na_2O	= 62,1	6,51 %	5,70 %
6 H_2O	= 108,09	11,32 %	11,71 %
$V_2O_5 . 4\,SNO_2 . Na_2O . 6\,H_2O$	= 954,59	100,00 %	100,09 %

2. Versuch. Er wurde ausgeführt, um den Einfluss des Waschens auf den Niederschlag zu beobachten. Eine Lösung, die V_2O_5 und SnO_2 im Verhältnis 2:3 enthielt, wurde, wie im vorhergehenden Versuche mit Natronlauge neutralisiert, der Niederschlag absitzen gelassen, die Lösung dekantiert und durch Wasser ersetzt, dann wurde ein Teil des Niederschlages abgesaugt und, ohne dass er gewaschen wurde, auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Er hatte folgende Zusammensetzung:

$$2\,V_2O_5 . 9\,SnO_2 . 2\,Na_2O . 15{,}5\,H_2O,$$

Angew. Substanz 0,8783 g

Gef. SnO_2 = 0,5531 g V_2O_5 = 0,1498 g Na_2SO_4 = 0,1374 g

Angew. Subst. = 0,5868 g H_2O = Glühverl. = 0,0779 g.

		Ber.	Gef.
2 V_2O_5	= 364,8	17,19%	17,07%
9 SnO_2	= 1354,5	63,81%	62,97%
2 Na_2O	= 124,2	5,85%	6,83%
15,5 H_2O	= 279,15	13,15%	13,28%
$2V_2O_5.9SnO_2.2Na_2O.15,5H_2O$	= 2122,65	100,00%	100,14%

Die Hauptmenge des Niederschlages wurde nun ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Eine auf Ton im Vakuum getrocknete Probe des Niederschlages zeigte folgende Zusammensetzung:

$V_2O_5 . 6\,SnO_2 . Na_2O . 12\,H_2O.$

Angew. Substanz 0,1250 g
Gef. SnO_2 = 0,0844 g.

Angew. Substanz 0,7596 g
Gef. V_2O_5 = 0,10075 g Na_2SO_4 = 0,0704 g
Angew. Subst. = 0,5314 g Glühverl. = H_2O = 0,0818.

		Ber.	Gef.
V_2O_5	= 182,4	13,37%	13,26%
6 SnO_2	= 903,0	66,22%	67,52%
Na_2O	= 62,1	4,56%	4,05%
12 H_2O	= 216,12	15,85%	15,39%
$V_2O_5.6SnO_2.Na_2O.12H_2O$	= 1363,62	100,00%	100,22%

Der Rest des Niederschlages wurde nun 14 Tage lang mit täglich einmal erneuertem Wasser dekantierend gewaschen, ohne dass das Waschwasser seine Vanadinreaktion ganz verlor (der Niederschlag setzte sich dabei nur langsam ab, die Filtrate waren stets trüb und opaleszierend, da, wie schon oben bemerkt, der

Niederschlag beim Waschen mit Wasser kolloidal wird). Die Analyse des vakuumtrockenen Niederschlages ergab schliesslich folgendes Resultat:

$$V_2O_5 . 9\,SnO_2 . 9{,}5\,H_2O.$$

Angew. Substanz 0,4385 g
Gef. SnO_2 = 0,3479 g. V_2O_5 = 0,2911 g

V_2O_5 =	182,4	10,68%	10,70%
$9\,SnO_2$ =	1354,5	79,30%	79,34%
$9{,}5\,H_2O$ =	171,09	10,02%	9,96% (Diff.)
$V_2O_5 . 9\,SnO_2 . 9{,}5\,H_2O$ =	1707,99	100,00%	100,00%

Das Stannivanadat hatte also durch das andauernde Waschen das Alkali und die Hälfte des Vanadins, das in der zuerst untersuchten Probe vorhanden war, verloren.

3. Versuch. Die Substanz wurde in der Weise dargestellt, dass eine Mischung von Ammonmetavanadat und Zinnchlorid, die Vanadin und Zinn im Verhältnis 1 Sn : 2 V, also das Vanadin in grossem Überschuss enthielt, mit Ammoniak genau neutralisiert und der entstehende Niederschlag nur ganz oberflächlich gewaschen wurde. Zwei verschiedene, in dieser Weise dargestellte und bei 100°[1]) getrocknete Niederschläge zeigten folgende Zusammensetzung:

---

[1]) Auf den Wassergehalt der Niederschläge, der natürlich ganz von der Temperatur abhängig ist, bei der jene getrocknet werden, wurde kein besonderes Gewicht gelegt, da es uns vor allem auf das Verhältnis zwischen Zinn und Vanadin ankam.

a) Angew. Substanz 0,8051 g
Gef. SnO_2 = 0,4976 g = 61,81% SnO_2, V_2O_5 = 0,20075 g = 24,93% V_2O_5.

Das Verhältnis von Zinn: Vanadin ist
1 V_2O_5 : 3,0 SnO_2.

b) Angew. Substanz 0,4274 g
Gef. SnO_2 = 0,2623 g = 61,37% SnO_2, V_2O_5 = 0,100374 g = 23,49% V_2O_5.

Das Verhältnis von Zinn: Vanadin ist
1 V_2O_5 : 3,16 SnO_2.

4. Versuch. Eine Mischung von Natriumvanadat und Natriumstannat[1]), annähernd im Verhältnis 1 Sn : 5 V, wurde mit Salzsäure genau neutralisiert. Der ausfallende Niederschlag wurde oberflächlich gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

$V_2O_5 . 3\ SnO_2 . Na_2O . 3{,}5\ H_2O$.

Angew. Substanz 0,4737 g
Gef. SnO_2 = 0,2784 g, V_2O_5 = 0,11735 g
Angew. Subst. 0,5854 g Glühverl. = H_2O = 0,0516 g

		Ber.	Gef.
V_2O_5	= 182,4	24,03	24,77%
3 SnO_2	= 451,5	59,48	58,77%
Na_2O	= 62,1	8,18	7,64% (Diff.)
3,5 H_2O	= 63,03	8,31	8,82%
$V_2O_5 . 3SnO_2 . Na_2O . 3{,}5H_2O$	= 759,03	100,00%	100,00%

[1]) Es wurde eines der später beschriebenen Natriumvanadinstannate von der ungefähren Zusammensetzung SnO_3 $Na_2 . 5\ VO_4Na_3\ 64\ H_2O$ verwendet; diese Salze verhalten sich in Lösung genau, wie Mischungen von Natriumstannat und Natriumvanadat (Seite 28).

In einem anderen, auf gleiche Weise erhaltenen Niederschlag war das Verhältnis

$$V_2O_5 : SnO_2 = 1{,}00 : 3{,}15.$$

Aus den gegebenen experimentellen Belegen, die nur einen Teil der sehr zahlreich ausgeführten Versuche wiedergeben, geht hervor, dass die Vanadinsäure mit Zinnsäure eine ähnliche Verbindung eingeht, wie die Phosphorsäure und Arsensäure, dass diese Verbindung jedoch nicht nur in Alkalihydroxyden, sondern auch in Säuren sehr leicht löslich ist, ja sogar schon durch Wasser zersetzt wird und leicht einen grossen Teil des Vanadins an dasselbe abgibt. Aus diesem Grunde ist die Zusammensetzung des gelben Stanninatriumvanadates in hohem Grade von der Reaktion und Konzentration der Lösung abhängig, aus der es entstand. Aus neutraler Lösung bei grossem Überschuss von Vanadat erhalten, hat das Natriumstannivanadat die Zusammensetzung

$$V_2O_5 . 3\,SnO_2 . Na_2O . xH_2O.$$

Der Gehalt an V_2O_5 wird jedoch rasch geringer, wenn der Niederschlag aus stark verdünnter Lösung erhalten oder mit Wasser gewaschen wird.

Da die physikalische Beschaffenheit des Niederschlages es nicht erlaubt, ihn optisch auf seine Homogenität zu prüfen, versuchte ich, auf einem anderen Wege zu einem kristallisierten Stannivanadat zu gelangen. Durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 und SnO_2 konnte ich bisher keine derartige Verbindung

isolieren; indessen ist es deswegen keinesfalls ausgeschlossen, auf diesem Wege zu einem Resultate zu gelangen. Die Versuche in dieser Richtung wurden abgebrochen, weil die im Folgenden beschriebenen weissen Natriumstannivanadate, -phosphate und -arseniate inzwischen meine ganze Aufmerksamkeit in Anspruch nahmen.

II.

Natriumvanadinstannate.

$(Na_2SnO_3 . Na_3VO_4) . x(Na_3VO_4 . 16\ H_2O)$.

Das gelbe, amorphe, im vorhergehenden Abschnitt geschilderte Stanninatriumvanadat ist, wie schon erwähnt, in Säuren und Alkalien (ausgenommen Ammoniak) leicht löslich. Aus der hellgelben, schwefelsauren Lösung konnten keine kristallisierten Verbindungen erhalten werden; beim Eindampfen der Lösung erhält man eine syrupöse fadenziehende, braungelbe Masse, die nicht kristallisiert.

In überschüssiger Kalilauge und Natronlauge löst sich der Niederschlag, besonders in der Wärme, leicht zu einer farblosen Flüssigkeit. Während die Lösung in Kalilauge nur schwierig zur Kristallisation gebracht werden kann, scheidet die Lösung in Natronlauge, wenn sie konzentriert und heiss bereitet wurde, schon beim Erkalten einen Brei von feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Aus verdünnteren Lösungen kristallisieren beim Verdunsten in einer kohlensäurefreien Atmosphäre harte, gut ausgebildete, farblose

Prismen aus. Die feinen Nadeln und die gröberen Kristalle sind identisch, beide enthalten Zinn, Vanadin, Natrium und Wasser.

Die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der weissen Kristalle bereitete uns einige Schwierigkeiten, die ich kurz schildern möchte, ehe ich die experimentellen Belege anführe.

Die Substanz hat erstlich einen sehr hohen Gehalt an Kristallwasser — er beträgt 45—50%; dabei gibt sie aber einen Teil dieses Wassers leicht ab und verwittert schon in sehr kurzer Zeit beim Liegen an der Luft. Es ist infolgedessen nicht ganz leicht, die Substanz zur Analyse so vorzubereiten, dass sie einerseits frei ist von mechanisch anhaftender Feuchtigkeit, andrerseits durch Verwitterung noch kein Kristallwasser verloren hat. Es wurde bei den später beschriebenen Versuchen im Allgemeinen so verfahren, dass der Kristallbrei auf dem Platinkonus möglichst vollständig abgesaugt, einige Male mit wenig kaltem Wasser gedeckt und schliesslich 2—3 Stunden zwischen Filtrierpapier oder porösen Tontellern gepresst wurde. So vorbereitet, konnte die Substanz nur Spuren mechanisch anhaftenden Wassers enthalten und hatte sicher durch Verwitterung noch kein Kristallwasser verloren. Die Kristalle waren dementsprechend auch stets blank und glänzend. Trotzdem ist es nicht ausgeschlossen, dass bei den Analysen der Fehler im Wassergehalt $\pm$ (0,5—1%) beträgt.

Mechanisch anhaftendes Wasser oder Wasserverlust durch Verwitterung kann zwar die prozentische Zusammensetzung unserer Substanz beeinflussen, ist jedoch für das atomistische Verhältnis: V : Sn : Na

belanglos. Wir beobachteten gleichwohl bei verschiedenen Darstellungen, dass dieses Verhältnis derartigen Schwankungen unterworfen war, dass sie sich nicht mehr durch Fehler der analytischen Methode erklären liessen. Dabei waren die analysierten Präparate optisch einheitlich, so dass auch keine Verunreinigung als Ursache dieser Abweichungen herangezogen werden konnte.

Nach zahlreichen Versuchen erkannten wir schliesslich, dass die Unregelmässigkeiten in der Zusammensetzung der weissen Kristalle durch deren chemische Natur bedingt sein müssen. Sie müssen betrachtet werden als Verbindungen von Natriumstannat mit Natriumorthovanadat, in denen der Gehalt an Natriumorthovanadat wechseln kann und zwar in der Weise, dass der Komplex $Na_2SnO_3.Na_3VO_4$ mit 2, 3, 4 oder 5 Molekülen Natriumorthovanadat verbunden sein kann. Alle untersuchten Präparate lassen sich dann in folgende Reihe einordnen:

$$Na_2SnO_3.3\,Na_3VO_4.32\,H_2O$$
$$Na_2SnO_3.4\,Na_3VO_4.48\,H_2O$$
$$Na_2SnO_3.5\,Na_3VO_4.64\,H_2O$$
$$Na_2SnO_3.6\,Na_3VO_4.80\,H_2O.$$

In dieser Reihe beträgt die Differenz zwischen den einzelnen Gliedern

$$Na_3VO_4.16\,H_2O.$$

Das ist die Zusammensetzung des von *Roscoe*[1]) erhaltenen Natriumorthovanadates. In den untersuchten Salzen lässt sich allerdings häufig das Verhältnis

[1]) *Roscoe*, Ann. d. Chem. und Pharm. Suppl. 6. [1868] 105; 8. [1872] 102.

zwischen Vanadin, Zinn und Natrium nicht durch einfache, ganze Zahlen wiedergeben [1]); dies ist aber offenbar dadurch bedingt, dass die einzelnen Glieder obiger Reihe unter einander isomorph sind und einheitliche Mischkristalle bilden können. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht die Tatsache, dass sich die zinnreicheren Anfangsglieder der Reihe von den zinnärmeren durch ihr Aussehen nicht unterscheiden lassen. Der Einwand, dass die untersuchten Substanzen etwa mechanische Gemenge von Natriumstannat und -vanadat sein könnten, wird nicht nur durch den optischen Befund [2]) hinfällig, sondern auch durch die Beobachtung widerlegt, dass sich unsere Natriumvanadinstannate wiederholt umkristallisieren lassen, ohne ihr Aussehen oder ihre Zusammensetzung nennenswert zu ändern.

Die Bedingungen, unter denen ein bestimmtes der obigen Salze erhalten werden kann, konnten wir bisher nicht genau feststellen. Soviel lässt sich indessen sagen, dass die zinnreichen Salze aus Lösungen erhalten werden, die nicht nur viel überschüssiges Stannat, sondern auch viel freies Ätznatron enthalten. Der Zinngehalt lässt sich nicht beliebig steigern, wir erhielten z. B. aus einer Lösung das Salz: Na_2SnO_3. $4\,Na_3VO_4.48\,H_2O$, also nicht das zinnreichste, obwohl sich aus der vanadinfreien Mutterlauge beim Ein-

---

[1]) Wie dies obige Formeln fordern.

[2]) Ein mechanisches Gemenge von Natriummetastannat $Na_2SnO_3.4\,H_2O$ und Natriumorthovanadat $Na_3VO_4.16\,H_2O$ würde sich leicht als solches erkennen lassen, da ersteres in perlmutterglänzenden Blättchen, dieses aber in langen Nadeln kristallisiert.

dampfen reichliche Mengen von Natriumstannat ausschieden. (Siehe Versuch 4, Seite 21.)

Ich führe nun die ausgeführten Versuche in der Weise an, dass ich mit denen beginne, welche die zinnreichsten Verbindungen ergaben und dann diejenigen folgen lasse, die Verbindungen mit geringerem Zinngehalt lieferten.

Experimentelles.

1. Versuch. Eine Lösung von Ammonmetavannadat wurde mit einem grossen Überschuss von Stannichloridlösung versetzt, so dass nach dem Neutralisieren mit Ammoniak kein Vanadin mehr in Lösung war. Der hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, auf Tonteller gestrichen und dann mit einem grossen Überschuss von Natriumhydroxyd gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden war. Es blieb dabei ein ziemlich beträchtlicher weisser Niederschlag von Stannihydroxyd ungelöst. Die abfiltrierte klare, farblose Lösung schied beim Stehen über Ätzkali feine weisse Nadeln aus, die auf dem Platinkonus abgesaugt, zuerst mit wässerigem, dann mit reinem Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen wurden. Die lufttrockenen Kristalle waren nach freundlicher Mitteilung des Herrn Dr. *Steinmetz* optisch einheitlich, zeigten Aragonithabitus und parallele Auslöschung.

Analyse. Angew. Substanz 0,4834 g.
Gef. SnO_2 0,0551 g — V_2O_5 0,0926 g — Na_2SO_4 0,2845 g.
Angew. Subst. 0,2277 g — Glühverl. 0,1017 g.

		Ber. %	Gef. %
1 SnO_2	150,6	11,21	11,40
$1^1/_2$ V_2O_5	273,6	20,39	19,16
$5^1/_2$ Na_2O	341,5	25,45	25,71
32 H_2O	576,3	42,95	44,66
$Na_2SnO_3 . 3\,Na_3VO_4 . 32\,H_2O$	1341,9	100,00	100,93

Das gefundene Verhältnis zwischen $Na_2SnO_3 : Na_3VO_4$ betrug 1 : 2,78, also annähernd 1 : 3. Dieses Salz ist das zinnreichste, welches wir beobachtet haben und zwar wurde es nur einmal erhalten.

2. Versuch. Es wurden Lösungen von Ammonmetavanadat und Zinnchlorid in bestimmten verschiedenen Verhältnissen gemischt, konzentriert und dann mit viel Natriumhydroxyd versetzt, so dass der entstehende Niederschlag wieder vollständig in Lösung ging. Die aus den farblosen alkalischen Lösungen ausgeschiedenen Nadeln ergaben bei der Analyse folgende Werte:

a) (Die angewandten Mengen von Ammonmetavanadat und Stannichlorid entsprachen dem Verhältnis Sn : V = 1 : 1)

Angew. Substanz 0,4059 g.

Gef. SnO_2 0,0340 g — V_2O_5 0,0847 g — Na_2SO_4 0,2334 g.

Angew. Subst. 0,2143 g — Glühverl. 0,0989 g.

Angew. Substanz 0,8986 g

Gef. SnO_2 0,0795 g — V_2O_5 0,1868 g — Na_2SO_4 0,5102 g.

b) (Sn : V = 1 : 5)

Angew. Substanz 1,3667 g.

Gef. SnO_2 0,1154 g — V_2O_5 0,2787 g — Na_2SO_4 0,7318 g.

Angew. Subst. 0,6104 g — Glühverl. 0,2883 g.

$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$

		Ber. %	Gef. % a)	
1 SnO_2	150,5	8,29	8,38	8,58
2 V_2O_5	364,8	20,10	20,87	20,79
7 Na_2O	434,7	23,96	25,12	24,80
48 H_2O	864,48	47,65	46,15	—
$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4\,48\,H_2O$	1814,48	100,00	100,52	—

Gef. % b)	Mittel
8,44	8,47
20,39	20,68
23,39	24,44 [1])
47,23	46,69
99,45	100,28

3. Versuch. Mit 28 g Ammonmetavannadat und 250 g Stannichlorid ausgeführt wie Versuch 1. Weisse seidenglänzende Nadeln.

Angew. Substanz 1,5100 g.

Gef. SnO_2 0,1247 g — V_2O_5 0,3025 g.

---

[1]) Da das Salz aus stark alkalischer Lösung gewonnen wird und wegen seiner Leichtlöslichkeit schwierig auszuwaschen ist, findet man leicht etwas zuviel Alkali.

Angew. Subst. 0,8758 g — Glühverl. 0,4073 g.

$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$

		Ber. %	Gef. %
SnO_2	150,5	8,29	8,26
$2\,V_2O_5$	364,8	20,10	20,03
$7\,Na_2O$	434,7	23,96	—
$48\,H_2O$	864,48	47,65	46,51
$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$	1814,48	100,00	

4. Versuch. Eine Lösung von 10 g Vanadinpentoxyd in Natronlauge wurde mit soviel Zinnchloridlösung versetzt, dass die Mischung nach der Neutralisation kein gelöstes Vanadin mehr enthielt. Der Niederschlag und die daraus bereitete Lösung in Natriumhydroxyd enthielt also einen grossen Überschuss von Zinndioxyd. Aus der alkalischen Lösung wurden zwei verschiedene Kristallisationen erhalten. Die erste a) bestand aus den bekannten seidenglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$

Angew. Substanz 0,2955 g.

Gef. SnO_2 0,0237 g — V_2O_5 0,0593 g — Na_2SO_4 0,1685 g.

Angew. Subst. 0,6602 g — Glühverl. 0,3095 g.

		Ber. %	Gef. %
$1\,SnO_2$	150,5	8,29	8,02
$2\,V_2O_5$	364,8	20,10	20,07
$7\,Na_2O$	434,7	23,96	24,91[1])
$48\,H_2O$	864,48	47,65	46,88
$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$.	181,448	100,00	99,88

[1]) Siehe Fussnote. Seite 19.

Nach einmaligem Umkristallisieren zeigte sich ihre Zusammensetzung b) etwas verändert und entsprach nunmehr der Zusammensetzung:

$Na_2SnO_3 . 5\,Na_3VO_4 . 64\,H_2O$

Analyse: Angew. Substanz 0,5098 g.
Gef. SnO_2 0,0332 g — V_2O_5 0,1026 g — Na_2SO_4 0,2837 g.
Angew. Subst. 0.5897 g — Glühverl. 0,2866 g.

		Ber. %	Gef. %
$1\,SnO_2$	150,5	6,59	6,51
$2^1/_2 V_2O_5$	456,0	19,94	20,72
$8^1/_2 Na_2O$	527,85	23,07	24,04
$64\,H_2O$	1132,64	50,40	49,04
$Na_2SnO_3.5\,Na_3VO_4.64\,H_2O$	2266,99	100,00	100,31

Die Mutterlauge von der ersten Kristallisation war völlig frei von Vanadin und schied bei weiterer Konzentration das Natriumstannat $Na_2SnO_3.4\,H_2O$ aus.

$Na_2SnO_3 . 4\,H_2O$

Angew. Substanz 0,6284 g.
Gef. SnO_2 0,3314 g — Na_2SO_4 0,3222 g.

		Ber. %	Gef. %
SnO_2	150,5	52,87	52,73
Na_2O	62,1	21,82	22,39
H_2O	72,04	25,31	—
$Na_2SnO_3.4\,H_2O$	284,64	100,00	—

Das Ergebnis dieses Versuches stimmt überein mit den Angaben *Haeffely's* [1]) über das Verhalten seines Stanniarseniates beim Lösen in Natronlauge.

[1]) *Haeffely,* Phil. Mag. [4]. 10. [1855] 290—293.

Wie eingangs erwähnt wurde, erhielt *Haeffely* aus der alkalischen Lösung zuerst seidenglänzende Nadeln, die alles Arsen enthielten, während die Mutterlauge nur Natriumstannat lieferte. (Über die Zusammensetzung der weissen arsenhaltigen Nadeln siehe später).

Ferner ist hier noch folgendes Ergebnis zu betonen: Obwohl die Lösung einen grossen Überschuss an Na_2SnO_3 enthielt, kristallisierte doch ein zinnärmeres Salz aus als im ersten Versuch. Es ist dies dadurch bedingt, dass hier nur ein geringerer Überschuss von Natriumhydroxyd zur Lösung des gelben Niederschlages angewendet wurde.

5. Versuch. Eine Lösung von Natriumvanadat wurde mit nur soviel Zinnchloridlösung versetzt, dass nach dem Neutralisieren der Mischung mit Natriumhydroxyd noch viel überschüssiges Vanadin in Lösung war. Der erhaltene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und in der hinreichenden Menge Natriumhydroxyd heiss gelöst, die klare farblose Lösung von einer geringen Menge ungelösten Stannihydroxydes abgehoben. Beim Erkalten schieden sich daraus feine weisse Nadeln ab. Sie wurden analysiert und dann noch zweimal aus Wasser umkristallisiert und jedesmal analysiert.

a) Ursprüngliche Kristallisation.

Angew. Substanz 0,7530 g.

Gef. SnO_2 0,0501 g. — V_2O_5 0,1560 g. — Na_2SO_4 0,4144 g.

Angew. Subst. 0,4829 g. — Glühverl. 0,2368 g.

b) Nach dem 1. Umkristallisieren.

Angew. Substanz 0,8830 g.
Gef. SnO_2 0,0625 g. — V_2O_5 0,1792 g — Na_2SO_4 0,4925 g.

c) Nach dem 2. Umkristallisieren.

Angew. Substanz 0,8034 g.
Gef. SnO_2 0,0609 g — V_2O_5 0,1659 g — Na_2SO_4 0,4603 g.

d) Aus der Mutterlauge von c) erhalten.

Angew. Substanz 1,3182 g.
Gef. SnO_2 0,0982 g — V_2O_5 0,2635 g — Na_2SO_4 0,7154 g.

Ber. für	Gefunden				Ber. für
$a_2SnO_35Na_3VO_464H^2O$	a)	b)	c)	d)	$Na_2SnO_3.4Na_3VO_4.48H_2O$
%	%	%	%	%	%
6,59	6,65	7,08	7,58	7,45	8,29
19,94	20,72	20,29	20,65	19,99	20,10
23,07	24,04	24,36	25,03	23,71	23,96
50,40	49,04	—	—	—	47,65
100,00	100,45				100,00

Das Ergebnis des 5. Versuches, der im Gegensatz zum 4. mit einem Stannivanadat ausgeführt wurde, das kein überschüssiges Stannihydroxyd enthielt, ist den Erwartungen entsprechend ein zinnärmeres Salz. Beim Umkristallisieren dieses Salzes konnten zwar kleine Schwankungen in der Zusammensetzung beobachtet werden, diese lassen sich indess voraussehen und erklären durch geringe Verschiedenheit in der

Löslichkeit der einzelnen Glieder der auf Seite 15 aufgestellten Salzreihe.

6. Versuch. Nachdem wir beobachtet hatten, dass dem gelben Niederschlag von Stannivanadat bei der Behandlung mit Natronlauge zuerst Vanadin entzogen wird, während ein zinnreicherer Niederschlag zurückbleibt, der erst auf weiteren Zusatz von Natriumhydroxyd und genügend Wasser in Lösung geht, hofften wir, aus dem ersten alkalischen Auszuge ein zinnärmeres, aus der Lösung des Rückstandes dagegen ein zinnreicheres Salz erhalten zu können.

Es wurde deshalb der aus 10 g Vanadinpentoxyd und 100 g Zinnchlorid in der wiederholt angegebenen Weise dargestellte gelbe Niederschlag mit heisser überschüssiger, konzentrierter Natronlauge und nur soviel Wasser versetzt, dass ein dicker, weisser Niederschlag ungelöst blieb. Von diesem wurde die klare, farblose Lösung noch heiss abgehoben. Sie schied beim Erkalten Kristalle aus von der Zusammensetzung:

$Na_2SnO_3 . 5\ Na_3VO_4 . 64\ H_2O.$

a) Angew. Subst. 0,9192 g. —
Gef. SnO_2 0,0651 g. — V_2O_5 0,1827 g —
Na_2SO_4 0,5178 g. —

	Ber. %	Gef. %
SnO_2	6,59	7,08
$2\,^1/_2\ V_2O_5$	19,94	19,88
$8\,^1/_2\ Na_2O$	23,07	24,61 [1])
$64\ H_2O$	50,40	—
$Na_2SnO_3.5\ Na_3VO_4\ 64\ H_2O$	100,00	

[1]) Siehe Fussnote S. 19.

Das gefundene Verhältnis $Na_2SnO_3 : Na_3VO_4$ beträgt 1 : 4,62. Der weisse Niederschlag, von dem die Lösung obigen Salzes abgehoben wurde, ging auf Zusatz von heissem Wasser fast ganz in Lösung. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten und Verdunsten der Erwartung entsprechend zinnreichere Kristalle aus; ihre Zusammensetzung liegt zwischen der der beiden Salze:

$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$ und $Na_2SnO_3 . 5\,Na_3VO_4 . 64\,H_2O$.

b) Angew. Subst. 0,7581 g. —
Gef. SnO_2 0,0582 g. — V_2O_5 0,1550 g. — Na_2SO_4 0,4318 g.

Ber.		Gef. %	Ber.	
SnO_2	8,29	7,68	6,59	SnO_2
$2\,V_2O_5$	20,10	20,45	19,94	$2\,^1/_2\,V_2O_5$
$7\,Na_2O$	23,96	24,88	23,07	$8\,^1/_2\,Na_2O$
$48\,H_2O$	47,65	—	50,40	$64\,H_2O$
$Na_2SnO_3 4Na_3VO_4 . 48H_2O$	100,00	—	100,00	$Na_2SnO_3 . 5Na_3VO_4 . 64H_2O$

Das gefundene Verhältnis $Na_2SnO_3 : Na_3VO_4$ beträgt 1 : 4,40. Nach dem Umkrystallisieren zeigte dieses Salz folgende Werte:

c) Angew. Subst. 1,1979 g. —
Gef. SnO_2 0,0786 g. — V_2O_5 0,2426 g. — Na_2SO_4 0,6603 g.

SnO_2	6,59	6,56
$2\,^1/_2\,V_2O_5$	19,94	20,25
$8\,^1/_2\,Na_2O$	23,07	24,08
$64\,H_2O$	50,40	—
$Na_2SnO_3 . 5\,Na_3VO_4 . 64\,H_2O$	100,00	—

Das Salz ist also durch das Umkristallisieren vanadinreicher geworden, es verhielt sich ebenso wie das Natriumvanadinstannat, das aus Versuch 4) hervorgegangen ist. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass der 5. Versuch ein gegensätzliches Resultat ergeben hat; wir beobachteten bei jenem Salze, dass das Verhältnis Zinn : Vanadin von 1 : 5 auf 1 : 4 zurückging.

Aus den vorangehenden Versuchen mussten wir schliessen, dass die weissen, nadelförmigen Salze Verbindungen von Natriumstannat mit Natriumorthovanadat vorstellen. Die Richtigkeit dieser Folgerung wurde bestätigt durch die Tatsache, dass man dieselben Salze auch erhält aus Mischungen von Natriumstannat und Natriumorthovanadat.

7. Versuch. 20 g Zinndioxyd wurden durch Schmelzen mit der ausreichenden Menge Natriumhydroxyd gelöst, und die entstandene Natriumstannatlösung mit einer Lösung von 10 g Ammonmetravanadat in Natronlauge vermischt. Diese warm bereitete Mischung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von weissen, seidenglänzenden Nadeln. Das Salz hatte die Zusammensetzung:

$Na_2SnO_3 . 6\,Na_3VO_4 . 80\,H_2O$.

Angew. Subst.: 0,8848 g —

Gef. SnO_2 0,0464 g — V_2O_5 0,1719 g — Na_2SO_4 0,4941 g.

SnO_2	5,45	5,24
$3\,V_2O_5$	19,84	19,43
$10\,Na_2O$	22,50	24,39
$80\,H_2O$	52,21	—
$Na_2SnO_3 . 6\,Na_3VO_4 . 80\,H_2O$	100,00	

Das gefundene Verhältnis von $Na_2SnO_3 : Na_3VO_4$ beträgt 1 : 6,10.

Bei unseren Versuchen wurden also folgende Salze erhalten:

	Gef. Verhältnis $Na_2SnO_3 : Na_3VO_4$	Versuch-Nr.
$Na_2SnO_3 . 3Na_3VO_4 . 32H_2O$	1 : 2,8	1
$Na_2SnO_3 . 4Na_3VO_4 . 48H_2O$	1 : 4,1	2a
„	1 : 3,9	2a
„	1 : 4,0	2b
„	1 : 4,0	3
„	1 : 4,1	4a
$Na_2SnO_3 . 5Na_3VO_4 . 64H_2O$	1 : 5,0	5a
„	1 : 5,1	4b
„	1 : 5,1	6c
$Na_2SnO_3 . 6Na_3VO_4 . 80H_2O$	1 : 6,1	7.

Ausserdem wurden noch einige Salze erhalten, deren Zusammensetzung zwar innerhalb dieser Reihe liegt, sich aber nicht durch einfache Zahlen ausdrücken lässt. Diese betrachten wir infolgedessen (Siehe Versuche 5b, c, d; 6a, b.) als Mischsalze von 2 (oder mehreren) Gliedern obiger Reihe. Nach ihrer Bildungsweise können diese Salze nur als Doppelsalze zwischen Natriumstannat und Natriumorthovanadat aufgefasst werden.

Verhalten der Natriumvanadinstannate.

Ihre wässerigen Lösungen verhalten sich wie Mischungen von Natriumstannat und Natriumorthovanadat. Sie färben sich beim Ansäuren gelb bis gelbrot unter Bildung von sauren Vanadaten. (Beim Versetzen mit Mineralsäuren [1]) lassen die Lösungen zuerst einen gelben flockigen Niederschlag fallen, der bereits früher untersucht wurde (siehe Seite 5), und der sich bei weiterem Säurezusatz vollständig löst.[2]) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff färben sie sich purpurrot unter Bildung von Natriumsulfostannat und -sulfovanadat, ohne dass dabei ein Niederschlag auftritt. Mit Wasserstoffsuperoxyd färben sich verdünnte Lösungen gelb, sehr konzentrierte violett, welches auf Zusatz von Wasser in gelb übergeht.

Mit Metallsalzen gaben die Lösungen flockige Niederschläge, die in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Sie sind aber nicht einheitlich, sondern Gemenge von Hydroxyden, Stannaten und Vanadaten.

---

[1]) Die Fällung mit Essigsäure ist im Überschuss der Säure unlöslich.

[2]) Die stark schwefelsaure Lösung liess beim Eindunsten tiefrot gefärbte kugelige Aggregate radialstängeliger Struktur fallen. Dieselben waren optisch einheitlich, enthielten aber neben Zinn, Vanadin, Natrium, Wasser ziemlich beträchtliche Mengen Schwefelsäure. Kristalle frei von Schwefelsäure konnten nicht erhalten werden.

Die Fällungsreaktionen sind folgende:

Es geben:	Niederschläge:
Kupfersalze	smaragdgrün in der Kälte, gelbgrün beim Kochen werdend, in Alkalien löslich
Merkuri „	gelb bis orangegelb
Merkuro „	braunschwarz, in der Wärme tiefschwarz
Silber „	orangegelb, in Ammoniak löslich, ein zuerst entstehender brauner Niederschlag löst sich wieder
Wismut „	gelb
Ferro „	braunschwarz, in der Hitze grünschwarz werdend
Ferri „	braungelb
Aluminium „	schwachgelb
Chromi „	grün
Mangano „	dunkelorange
Zink „	weiss
Cadnium „	weiss
Cobalto „	schmutzig grau bis braun
Nickelo „	blassgrün
Baryum „	weiss
Strontium „	weiss
Calcium „	weiss
Magnesium „	weiss
Blei „	schwachgelb
Stanno „	braunschwarz

III.

Natriumstanniphosphate.

Das bemerkenswerte Verhalten von Natriumstannat zu Natriumorthovanadat legt es nahe, die Darstellung von analogen Phosphor- und Arsenstannaten zu versuchen. Die erwarteten Phosphorverbindungen wurden nach derselben Methode wie die Natriumvanadinstannate dargestellt. Eine Lösung von Zinnchlorid wurde mit soviel Natriumphosphat $Na_2HPO_4 . 12\,H_2O$ versetzt, dass die Mischung nach dem Neutralisieren mit Natronlauge überschüssiges, gelöstes Natriumphosphat enthielt. Der ausfallende dicke, weisse Niederschlag wurde zuerst dekantierend gewaschen, dann abgesaugt, nochmals gewaschen und schliesslich in Natronlauge gelöst; aus der heissen, farblosen, alkalischen Lösung kristallisierten feine, weisse, seidenglänzende Nadeln aus, die sich in ihrem Aussehen von den beschriebenen Vanadinverbindungen nicht unterscheiden lassen. Auch ihre Zusammensetzung ist völlig der jener Verbindungen analog. Sie stellen gleichfalls Doppelsalze von Natriumstannat und Natriumorthophosphat dar. Die untersuchten Salze fügen sich in folgende Reihe ein:

$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3PO_4 . 48\,H_2O$
$Na_2SnO_3 . 5\,Na_3PO_4 . 60\,H_2O$
$Na_2SnO_3 . 6\,Na_3PO_4 . 72\,H_2O$

Die Differenz zwischen den Gliedern der Reihe ist das bekannte Natriumorthophospat $Na_3PO_4 . 12\,H_2O$.[1])

Wie bei den weissen Natriumvanadinstannaten wurden auch hier Salze beobachtet, deren Zusammensetzung keinem einfachen atomistischen Verhältnis entsprach, die deshalb ebenfalls als isomorphe Mischungen von zweien der obigen Salze betrachtet werden müssen.

Experimentelles.

1. Versuch. Die durch Lösen des Stanniphosphates in Natronlauge erhaltenen weissen Nadeln hatten folgende Zusammensetzung:

$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$

Angew. Subst. 0,9548 g. —

Gef. SnO_2 0,0813 g — $Mg_2P_2O_7$ 0,2477 g — Na_2SO_4 0,5595 g

Angew. Subst. 0,8728 g — Glühverl. 0,4306 g.

		Ber. %	Gef. %
SnO_2	150,5	8,69	8,51
$2\,P_2O_5$	284,0	16,38	16,54
$7\,Na_2O$	434,7	25,07	25,60
$48\,H_2O$	864,48	49,86	49,34
$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3PO_4 . 48\,H_2O$	1733,68	100,00	99,99

[1]) *Graham* (*Gmeling-Kraut.* 6. Auf. II. 1. 164.)

Das Verhältnis $Na_2SnO_3 : Na_3PO_4$ beträgt genau 1 : 412.

Dieses Salz wurde einmal umkristallisiert und wieder analysiert.

Angew. Subst. 0,7199 g. —

Gef. SnO_2 0,0492 g — $Mg_2P_2O_7$ 0,1991 g —
Na_2SO_4 0,4217 g —

		Ber. %	Gef. %	Ber. %
SnO_2	150,5	7,12	6,85	6,03
$2^1/_2 P_2O_5$	355,0	16,79	17,68	17,08
$8^1/_2 Na_2O$	527,85	24,97	25,66	24,90
$60 H_2O$	1080,60	51,12	—	51,99
$Na_2SnO_3.5Na^3PO_460H_2O$	2113,95	100,00	—	100,00

SnO_2	150,5
$3 P_2O_5$	426,
$10 Na_2O$	621,
$72 H_2O$	1296,72
$Na_2SnO_3\ 4 Na_3PO_4\ 72 H_2O$	2494,22

Das Verhältnis von $Na_2SnO_3 : Na_3PO_4$ beträgt 1 : 5,46; das Salz hatte sich also beim Umkristallisieren ebenso verhalten, wie die auf Seite 21 und 25 geschilderten Vanadinverbindungen, es wurde zinnärmer.

2. Versuch. Das Stanniphosphat, wie es schon beim 1. Versuch verwendet wurde, wurde in Natronlauge gelöst und Natriumstannat zugegeben, um den Zinngehalt der Lösung zu erhöhen. Die daraus erhaltenen Kristalle entsprechen der Formel:

$$Na_2SnO_3.\ 4\,Na_3PO_4.\ 48\,H_2O$$

Angew. Subst. 0,8766 g —

Gef. SnO_2 0,0716 g. — $Mg_2P_2O_7$ 0,2225

Angew. Substanz 0,6407 g.

Gef. Na_2SO_4 0,3748 g.

Angew. Subst. 1,0109 g — Glühverl. 0,5024 g

		Ber. %	Gef. %
SnO_2	150,5	8,69	8,17
$2\,P_2O_5$	284,	16,38	16,18
$7\,Na_2O$	434,7	25,07	25,55
$48\,H_2O$	864,48	49,86	49,70
$Na_2SnO_3.\ 4\,Na_3PO_4\ 48\,H_2O$	1733,68	100,00	99,60

Das Verhältnis von $Na_2SnO_3 : Na_3PO_4$ beträgt 1 : 4,20, der Zinngehalt ist also gegenüber dem 1. Salz des Versuchs 1 nicht gestiegen, obwohl die Mischung zinnreicher war. Dieselbe Beobachtung wurde bei den Vanadinverbindungen schon gemacht, dass wir nämlich bei gleichbleibender Konzentration der Lauge trotz des verschiedenen Zinngehaltes der alkalischen Lösungen Salze von gut übereinstimmender Zusammensetzung erhielten. (Siehe Versuche 2a b Seite 18, 19).

Nach dem Umkristallisieren war die Zusammensetzung:

$Na_2SnO_3.\ 5\,Na_3PO_4.\ 60\,H_2O$

Angew. Subst. 0,7248 g —

Gef. SnO_2 0,0516 g — $Mg_2P_2O_7$ 0,1896 g

Angew. 1,1930 g —

Gef. Na_2SO_4 0,6901 g —

Angew. Subst. 0,6063 g Glühverl. 0,3101 g —

		Ber. %	Gef. %
SnO_2	150,5	7,12	7,12
$2\,^1/_2\,P_2O_5$	355,	16,79	16,68
$8\,^1/_2\,Na_2O$	527,85	24,97	25,27
$60\,H_2O$	1080,60	51,12	51,15
$Na_2SnO_3.\,5\,Na_3PO_4\,60\,H_2O$	2113,95	100,00	100,22

Das Verhältnis von $Na_2SnO_3 : Na_3PO_4$ beträgt 1 : 4,96. Das Salz wurde durch Umkristallisieren ebenfalls zinnärmer.

Die Analogie zwischen den beschriebenen Vanadin- und Phosphorverbindungen wird dadurch noch vervollkommnet, dass die erwähnten weissen Salze beider Elemente einheitliche Mischkristalle bilden.

3. Versuch. Die Lösung des Stanniphosphates in Natronlauge wurde mit einer Lösung von Natriumvanadat vermischt und zur Kristallisation gebracht. Die ausgeschiedenen Kristalle zeigen die Zusammensetzung:

$Na_2SnO_3.\,4\,Na_3(P,V)O_4.\,48\,H_2O$

Angew. Subst. 0,6859 g —
Gef. SnO_2 0,0564 g — $Mg_2P_2O_7$ 0,1201

Angew. Substanz 0,4461 g —
Gef. V_2O_5 0,2984 g —

Angew. Subst. 0,7274 g — Glühverl. 0,3487 g.

	Gef. %
SnO_2	8,22
P_2O_5	11,16
V_2O_5	6,69
Na_2O	26,53
H_2O	47,94
	100,54

Das Verhältnis von Na_2SnO_3 zu $Na_3(PV)O_4$ beträgt 1 : 4,12.

IV.

Natriumstanniarsenate.

Der Versuch mit Arsensäure wurde wie der mit Phosphorsäure ausgeführt.

50 g Zinnchlorid wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 33 g Arsensäure in Natronlauge vermischt und neutralisiert. Der weisse flockige Niederschlag von Stammarsenat fiel in beträchtlicherer Menge erst aus, als die Lösung mit Chlornatrium gesättigt war. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in Natronlauge gelöst. Aus der Lösung schieden sich weisse, seidenglänzende Nadeln ab, die sich in ihrem Aussehen von den analogen Vanadin- und Phosphorverbindungen [1]) nicht unterschieden.

Angew. Subst. 0,5558 g —

Gef. SnO_2 0,0400 g — Angew. Subst. 0,5973 g —
Gef. $Mg_2As_2O_7$ 0,1882 g — Angew. Subst. 0,5180 g —
Gef. Na_2SO_4 0,2711 g — Angew. Subst. 0,6592 g —
Glühverl. 0,3010 g —

---

[1]) Das Natriumorthoarseniat $Na_3AsO_4 . 12\,H_2O$ wurde von *Graham* (*Gmelin-Kraut* 6. Aufl. II. 2. 643.) dargestellt.

SnO_2	150,5	7,89	7,20
$2\,As_2O_5$	460,0	24,09	23,32 [1])
$7\,Na_2O$	434,7	22,76	22,86
$48\,H_2O$	864,48	45,26	45,66
$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3SnO_3 . 48\,H_2O$	1909,68	100,00	99,04

Das Verhältnis von $Na_2SnO_3 : Na_3AsO_4$ beträgt 1 : 4,24.

Beim Umkristallisieren veränderte sich das Salz nicht.

Angew. Subst. 0,6117 g —

Gef. SnO_2 0,0438 g — Angew. Subst. 0,9899 g — Gef. Na_2SO_4 0,5159 g — Angew. Subst. 0,7753 g — Glühverl. 0,3598 g —

SnO_2	7,89	7,16
$2\,As_2O_5$	24,09	—
$7\,Na_2O$	22,76	22,77
$48\,H_2O$	45,26	45,82
$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$	100,00	—

Unser weisses Natriumstanniarsenat ist identisch mit den weissen, seidenglänzenden Nadeln, die *Haeffely* [2]) erhalten hat und denen er die Formel $SnO_2 . 2\,As_2O_5 . 6\,Na_2O . 50\,H_2O$ zuschreibt. Dafür spricht nicht nur die analoge Darstellungsweise, sondern

---

[1]) Die angewandte Trennungsmethode liefert leicht zu niedrige Werte.

[2]) *Haeffely*, Phil. Mag. [4] 10. [1855] 290—293.

auch die von *Haeffely* angegebene prozentische Zusammenfassung. Er fand:

SnO_2	7,88
As_2O_5	25,11
Na_2O	19,6
H_2O	48
	100,6

Es ist jedoch hiebei zu berücksichtigen, dass die von *Haeffely* angewandte analytische Methode[1]) kaum einwandfreie Resultate ergeben dürfte.

Der Versuch, eine analoge Antimonverbindung darzustellen, war ohne Erfolg. Aus der alkalischen Lösung von Stanniantomoniat kristallisierte in glänzenden Blättchen ein Natriumstannat aus, wie es bei Versuch 4 (Seite 21) schon erhalten wurde. Der Misserfolg findet vielleicht in der Tatsache eine Begründung, dass ein Natriumorthoantimoniat bis jetzt nicht dargestellt werden konnte.

Ebenso missglückte es, ausser den beschriebenen Natriumverbindungen Salze anderer Basen darzustellen. Der Versuch mit Kaliumhydroxyd wurde schon erwähnt. In Ammoniak löst sich ein Teil des Niederschlages, aus der Lösung schieden sich zwei verschiedene Kristallisationen aus, die eine, nadelförmige

---

[1]) *Haeffely* fällte mit überschüssiger heisser Salpetersäure Zinn und Arsen als Stanniarsenat $SnO_2 . 2\,As_2O_5$ und einer zweiten Portion Zinn und Arsen als Sulfide, er berechnete aus den beiden Gewichtzahlen den Gehalt an Zinn und Arsen.

war ein Ammonvanadat, die andere bestand in glänzenden Blättchen, dem Natriumstannat vollständig entsprechend. Lithiumhydroxyd lieferte eine Lösung, die Vanadin nur in Spuren enthielt und ein Lithiumstannat fallen liess. Calciumhydroxyd und Baryumhydroxyd geben gleichfalls Lösungen, die nur Spuren von Vanadin enthalten.

Schluss.

Das Ergebnis meiner Untersuchung lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

Zinnchlorid fällt aus neutraler Vanadatlösung gelbes Stannivanadat, das in Säuren und Alkalien leicht löslich ist und schon durch Wasser zersetzt wird; infolgedessen ist seine Zusammensetzung grossen Schwankungen unterworfen.

Natriumstannat vermag sich, mit Natriumorthovanadat in verschiedenen Verhältnissen zu gut kristallisierten Doppelsalzen zu vereinigen und zwar zu folgenden Verbindungen:

$$Na_2SnO_3 . 3\,Na_3VO_4 . 32\,H_2O$$
$$Na_2SnO_3 . 4\,Na_3VO_4 . 48\,H_2O$$
$$Na_2SnO_3 . 5\,Na_3VO_4 . 64\,H_2O$$
$$Na_2SnO_3 . 6\,Na_3VO_4 . 80\,H_2O$$

Die Erscheinung, dass ein Molekül Stannat mit steigenden Mengen von Natriumorthovanadat verbunden sein kann, erinnert an die Zusammensetzung der vanadinsauren Salze.[1]) Auch diese bilden oft Ver-

[1]) *Ephraim*, Das Vanadin und seine Verbindungen. Enke, 1904. S. 49.

bindungen mit sehr kompliziertem atomistischen Verhältnis zwischen Säure und Basis z. B.

$11\,R_2O.\ 12\,V_2O_5$; $5\,R_2O.\ 8\,V_2O_5$; $2\,R_2O.\ 3\,V_2O_5$.

Diese Salze lassen sich als Zwischenglieder folgender Reihe auffassen:

$R_2O.\ V_2O_5$
$R_2O.\ 2\,V_2O_5$
$R_2O.\ 3\,V_2O_5$.

Die Beobachtung analoger Verbindungen mit Phosphaten und Arsenaten ist ein weiterer Beweis für die Analogie des fünfwertigen Vanadins mit gleichwertigem Phosphor und Arsen.

Anhang.

Ausgangsmaterialien.

a) Vanadinsäure.

Als Ausgangsmaterialien dienten zu unseren Versuchen Vanadinsäure und Ammonmetavanadat. Die käufliche Vanadinsäure wurde durch Lösen in Ammoniak in das Ammonsalz umgesetzt und ebenso wie das käufliche Ammonmetavanadat zweimal aus Wasser und Ammoniak umkristallisiert. Dieses Salz wurde nunmehr bei Luftzutritt geröstet, mit Schwefelsäure und Flusssäure abgeraucht, um die Kieselsäure zu entfernen, und geschmolzen. Das gepulverte Pentoxyd wird durch Behandlung mit Salpetersäure in der Hitze vollständig oxydiert und wieder in Ammoniak gelöst und das so erhaltene Ammonsalz nochmals umkristallisiert.

Analyse:

0,24065 g NH_4VO_3 gaben einen Glührückstand: 0,1872 g V_2O_5 = 77,79 % V_2O_5

Berechnet: 77,81 % V_2O_5

0,2000 g NH_4VO_3 gaben 0,1554 g V_2O_5 Glührückstand = 77,70 % V_2O_5

Berechnet: 77,81 % V_2O_5

Dieses Salz wurde auch zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen verwendet.

b) Stannichlorid $SnCl_4 . 5 H_2O$.

Das kristallisierte Zinnchlorid (*Kahlbaum*) wurde ohne vorhergehende Reinigung in fester Form oder als Lösung von bekanntem Gehalt verwendet.

Die Analyse ergab, dass das Salz die Zusammensetzung

$$SnCl_4 . 5 H_2O$$

hatte. 4,2731 g in 250 ccm gelöst, davon 10 ccm = 0,17098 g angew. Subst.

Gef. SnO_2 = 0,0726 g = 43,06 % SnO_2
Berechnet 42,96 % SnO_2.

Gang der Analysen.

a) Natrium-Vanadin-Zinn.

Die Salze wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der heissen Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und in der bekannten Weise [1]) als SnO_2 gewogen. Das Filtrat von Schwefelzinn, welches das Natrium und Vanadin als Vanadylsalz enthält, wird zur Verjagung der freien Säure eingedampft, nach Zusatz von Ammoniak mit chemisch-reinem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Das Vanadin wurde vom Alkali als Bleivanadat [2]) getrennt und schliesslich gewichtsanalytisch als V_2O_5 oder titrimetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt.

---

[1]) *Treadwell*, Quant. An. 157.
[2]) Ders. „ „ 211—212, 217.

Aus dem Filtrate von Bleivanadat wurde überschüssiges Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Natrium schliesslich als Na_2SO_4 gewogen. Die Wasserbestimmung des weissen Salzes, das sehr energisch Kohlensäure anzieht, wurde durch Glühen mit Kieselsäure vorgenommen.

Um die Trennung von Zinn und Vanadin nach der angegebenen Methode zu prüfen, wurden folgende Bestimmungen gemacht. Zinn *(Kahlbaum)* wurde mit Salpetersäure behandelt, die ausgeschiedene Zinnsäure in starker Salzsäure gelöst und durch Abrauchen mit dieser Säure die Salpetersäure vertrieben, in die Lösung wurde eine Natriumvanadatlösung gegeben, der entstehende Niederschlag durch wenig Säure gelöst und nach dem Verdünnen Schwefelwasserstoff eingeleitet und wie oben getrennt.

1. Angew. Subst. 0,4874 g Sn — 0,1618 g V_2O_5 —
   Gef. SnO_2 0,6176 g = 0,4863 g Sn —
   0,1619 g V_2O_5. —
2. Angew. Subst. 0,3690 g Sn — 0,4605 g V_2V_5. —
   Gef. SnO_2 0,4708 g = 0,3708 g Sn —
   0,4592 g V_2O_5.

b) Natrium-Zinn-Phosphor.

Die Salze wurden in Wasser gelöst, die alkalische Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Schwefelzinn wurde in der bekannten Weise in Zinndioxyd übergeführt, im Filtrat wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Zur Bestimmung des

Natriums wurde in einer anderen Portion die Phosphorsäure, nachdem das Zinn ausgefällt war, mit Bleiacetat abgeschieden.

In dem Vanadin und Phosphor haltigen Salz (Seite 34) wird die Vanadinsäure von der Phosphorsäure nach der Methode von *Holverscheidt (Treadwell*, Quant. Ann. II. 213) getrennt.

c) Natrium-Zinn-Arsen.

Zur Trennung von Arsen und Zinn wurde die von *Piloty* und *Stock* zur Scheidung von Arsen und Antimon empfohlene Methode angewandt. (*Classen*, Ausgew. Kap. I 127—131, 175.)

Lebenslauf.

Geboren am 12. März 1881 zu Nürnberg als Sohn des Kaufmanns Herrn Jakob Rosenthal und Frau Karoline geborene Schloss erhielt ich meine wissenschaftliche Vorbildung auf dem Realgymnasium zu Nürnberg und absolvierte dasselbe im Juli 1900. Nach einem Studium von 2 Semestern in der elektrochemischen Abteilung der technischen Hochschule zu Darmstadt leistete ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger Genüge. Im Oktober 1902 setzte ich meine chemischen Studien an der technischen Hochschule zu München fort. Im Juli 1903 legte ich das Vorexamen für das chemisch-technische Fach ab, 1904 das Hauptexamen und erhielt auf Grund dessen den Titel Diplom-Ingenieur. Seit Oktober 1904 bin ich als ordentlicher Studierender der Ludwig-Maximilians-Universität zu München eingeschrieben, während ich als Hospitant schon seit dem Wintersemester 1902 im Laboratorium für angewandte Chemie meinen praktischen Studien oblag. Im gleichen Institut wurde vorliegende Arbeit, im Sommersemester 1904 begonnen und im Wintersemester 1905/06 vollendet.